

(11) Publication number: 11-262669

(43) Date of publication of application: 28.09.1999

(51) Int.Cl. B01J 35/02

B01J 21/06

C03C 17/25

C09D 1/00

C09D185/00

(21) Application number: 10-065720

(71) Applicant: SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD

(22) Date of filing: 16.03.1998

(72) Inventor: ONO KOJI

KISHIMOTO ATSUSHI

SAITO MITSUMASA

(54) [Title of the Invention] Photocatalytic coating liquid and coating substrate

(57) [Abstract]

[Subject] To provide a photocatalytic coating liquid capable of forming a photocatalytic film having excellent photocatalytic activity and film strength.

[Means for Solving the Problem] A photocatalytic coating liquid containing a hydrolyzate of a titanium alkoxide, and anatase-type TiO_2 fine particles with an average particle diameter of 100 nm or less, and a coating substrate having a photocatalytic film prepared by applying the photocatalytic liquid to a heat-resistant substrate, followed by sintering.

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1] A photocatalytic coating liquid comprising a hydrolyzate of a titanium alkoxide and anatase-type TiO_2 fine particles with an average particle diameter of 100 nm or less.

[Claim 2] The photocatalytic coating liquid according to claim 1, wherein the anatase-type TiO_2 fine particles are dispersed with a dispersed particle diameter of 100 nm or less.

[Claim 3] The photocatalytic coating liquid according to claim 1, wherein the hydrolyzate of the titanium alkoxide and the anatase-type TiO_2 fine particles are contained in amounts of 80 wt% to 99.9 wt% and 0.1 wt% to 20 wt%, respectively, when converted to the weight of the oxides contained in the solid content of the photocatalytic coating liquid.

[Claim 4] The photocatalytic coating liquid according to claim 1, containing a hydrolyzate of a silicon alkoxide in an amount of 0.1 wt% to 20 wt%.

[Claim 5] A coating substrate having a photocatalytic film formed by applying the photocatalytic coating liquid according to any of claims 1 to 4 to a heat-resistant substrate, followed by firing.

[Claim 6] The coating substrate according to claim 5, wherein the photocatalytic film is formed mainly of an anatase crystal phase.

[Claim 7] The photocatalytic coating substrate according to claim 5, wherein an SiO_2 undercoat layer is provided between the photocatalytic film and the heat-resistant substrate.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field]

The present invention relates to a photocatalytic coating liquid for forming a photocatalytic film, and also to a coating substrate having a photocatalytic film formed using the same.

[0002]

[Related Art]

TiO_2 (titanium oxide or titania) exhibits activity of a photocatalyst which induces

a unique chemical reaction by absorbing UV rays. TiO_2 has a crystal type such as anatase, brookite, and rutile and must be used effectively taking into consideration manufacturing conditions, use conditions, and the like.

[0003]

Generally, anatase-type TiO_2 is excellent in photocatalytic activity. However, to form a dense photocatalytic film, it is required to perform firing at a temperature exceeding 800°C . During such a firing process, the crystal phase is changed from anatase to rutile. Therefore, if the manufacturing process includes firing, the photocatalytic activity of rutile-type TiO_2 has to be used.

[0004]

[Problems] A photocatalytic film obtained using a coating liquid formed only of a titania sol has to be fired at a high temperature to attain a film strength sufficient for practical use. At such a high temperature, it is hard to obtain an anatase-type crystal phase which is excellent in photocatalytic activity. On the other hand, if firing is performed at lower temperatures, a film formed of an amorphous phase and a slight amount of an anatase phase is obtained. The photocatalytic activity of such a film is not sufficient. As apparent from the above, it is difficult to obtain a film excellent both in photocatalytic activity and film strength when using a coating liquid formed only of a titania sol.

[0005]

On the other hand, a film obtained using a coating liquid formed by adding a silica sol to a titania sol has a sufficient film strength even though firing is performed at a lower temperature. However, addition of silica results in lowered film crystallinity and a reduced TiO_2 content in the film, whereby the photocatalytic activity of the film rapidly deteriorates.

[0006]

As mentioned above, a photocatalytic film obtained using a conventional coating

liquid is disadvantageous. It is difficult to obtain a film having both excellent photocatalytic activity and film strength when a coating liquid formed only of a titania sol is used. When a coating liquid prepared by adding a silica sol to a titania sol is used, film crystallinity is remarkably lowered and photocatalytic activity rapidly deteriorates. Therefore, it is difficult to obtain a film having both excellent photocatalytic activity and film strength.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention]

The present invention has been made to solve the above-mentioned problems. A specific object for solving these problems is to provide a photocatalytic coating liquid capable of forming a photocatalytic film excellent both in photocatalytic activity and film strength, and a coating substrate having a photocatalytic film formed using the same.

[0008]

[Means for Solving the Problems]

A photocatalytic coating liquid according to claim 1 of the present invention comprises a hydrolyzate of a titanium alkoxide and anatase-type TiO_2 fine particles with an average particle diameter of 100 nm or less.

[0009]

The photocatalytic coating liquid according to claim 2 is characterized in that the anatase-type TiO_2 fine particles are dispersed with a dispersed particle diameter of 100 nm or less.

[0010]

The photocatalytic coating liquid according to claim 3 is characterized in that the hydrolyzate of the titanium alkoxide and the anatase-type TiO_2 fine particles are contained in amounts of 80 wt% to 99.9 wt% and 0.1 wt% to 20 wt%, respectively, when converted to the weight of the oxides contained in the solid content of the

photocatalytic coating liquid.

[0011]

The photocatalytic coating liquid according to claim 4 is characterized in that a hydrolyzate of a silicon alkoxide is contained in an amount of 0.1 wt% to 20 wt%.

[0012]

A coating substrate according to claim 5 comprises a photocatalytic film formed by applying the photocatalytic coating liquid according to any of claims 1 to 4 to a heat-resistant substrate, followed by firing.

[0013]

The coating substrate according to claim 6 is characterized in that the photocatalytic film is formed mainly of an anatase crystal phase.

[0014]

The photocatalytic coating substrate according to claim 7 is characterized in that an SiO₂ undercoat layer is provided between the photocatalytic film and the heat-resistant substrate.

[0015]

[Mode for Carry Out the Invention]

Embodiments of the present invention are described in more detail below. Note that the following embodiments illustrate the invention for better understanding of the gist of the invention, and should not be construed as limiting the scope of the invention, unless otherwise specified.

[0016]

A hydrolysis solution is prepared by adding water and a catalyst to a titanium alkoxide, such as titanium tetraisopropoxide. To the hydrolysis solution, anatase-type TiO₂ fine particles with an average dispersed particle diameter of 100 nm or less as the nuclei of crystal growth, and if necessary, a hydrolysis solution of tetraethoxysilane or the like are added, whereby a coating liquid is obtained. In this case, it is preferred

that the anatase-type TiO_2 fine particles be provided with a high degree of crushability, and dispersed with a dispersed particle diameter of 100 nm or less. The embodiment will now be described in more detail based on the above-mentioned coating liquid.

[0017]

By applying the above-mentioned coating liquid to a substrate and firing the applied liquid, it is possible to obtain a TiO_2 film having excellent crystallinity and a higher content of anatase-type crystals to obtain a photocatalytic film which has both excellent transparency and film strength and exhibits an extremely high degree of photocatalytic activity which is not attained by conventional photocatalytic films.

[0018]

To obtain a photocatalytic film, a coating liquid prepared by the following method is used. A surfactant such as polyoxyethylene alkylphosphate and an acid salt of polyester is added to an organic solvent such as an alcohol, and fine particles of anatase-type TiO_2 fine particles with an average particle diameter of 100 nm or less were added to the mixture. A high degree of crushability is applied to the TiO_2 fine particles using a ball mill, sand mill, or the like so that the particles are highly dispersed with a dispersed particle diameter of 100 nm or less, whereby a dispersion of TiO_2 fine particles is prepared. Another solution is prepared by adding water (acid or alkali catalyst, if necessary) to an alcohol solution containing a titanium alkoxide such as titanium tetrabutoxide or titanium tetraisopropoxide to hydrolyze the titanium alkoxide (this solution is hereinafter referred to as “titania sol”). The dispersion and the titania sol are mixed. Still another solution prepared by adding tetramethyl orthosilicate or tetraethyl orthosilicate to an alcohol, followed by addition of an acid or an alkali catalyst (this solution is hereinafter referred to as “silica sol”), whereby a coating liquid with the following composition is obtained.

[0019]

The composition of the coating liquid (converted to the weight of oxides,

expressed as wt%) is as follows.

$80\% \leq \text{titania sol} < 100\%$

$0\% \leq \text{anatase-type TiO}_2 \text{ dispersion} < 20\%$

$0\% \leq \text{silica sol} \leq 20\%$

[0020]

By applying the coating liquid to a substrate and firing the applied liquid at a temperature exceeding 200°C, a coating substrate having a high degree of photocatalytic activity, excellent transparency, and sufficient film strength can be obtained.

[0021]

In this case, if the amount of the anatase-type TiO₂ fine particles, which are added as the nuclei of crystal growth, accounts for 20% or more of the total amount of the components, the resulting film has a decreased strength, and cannot be used in practice. Further, the anatase-type TiO₂ fine particles added as the nuclei of crystal growth are required to be highly dispersed to have a dispersed particle diameter of 100 nm or less. If the particles are not highly dispersed to such an extent, the film cannot have sufficient transparency and the particles aggregated in the film significantly lower the film strength.

[0022]

On the other hand, when a hydrolysis solution for silica is added to increase the film strength, if the amount added accounts for 20% or more of the total amount of the components, a decrease in crystallinity cannot be suppressed even though the anatase-type TiO₂ fine particles have been added. Moreover, the TiO₂ content in the film also decreases, whereby photocatalytic activity can be obtained to only a small extent.

[0023]

In the case where rutile-type TiO₂ fine particles or amorphous TiO₂ fine particles are used, photocatalytic activity of the photocatalyst film cannot be fully exhibited.

The photocatalytic film can exhibit a high degree of photocatalytic activity due to the presence of anatase-type TiO_2 fine particles with an average particle diameter of 100 nm or less. Therefore, the coating liquid is required to contain the anatase-type TiO_2 fine particles with an average particle diameter of 100 nm or less.

[0024]

When using anatase-type TiO_2 fine particles with an average particle diameter exceeding 100 nm, photocatalytic activity of the photocatalytic film cannot be fully exhibited due to a reduction in specific surface area. In addition, the transparency of the photocatalytic film is not sufficient. When the amount of the anatase-type TiO_2 fine particles is less than 0.1 wt% (converted to the weight of oxides) of the solid content of the photocatalytic coating liquid, the photocatalytic activity of the photocatalytic film becomes insufficient. If the amount of the anatase-type TiO_2 fine particles exceeds 20%, the film strength becomes insufficient.

[0025]

A hydrolyzate of a titanium alkoxide is required to be contained in the coating liquid. Addition of the hydrolyzate of a titanium alkoxide increases film strength and, since part of the hydrolyzate of a titanium alkoxide becomes anatase-type TiO_2 by firing, contributes to improvement in photocatalytic activity of the photocatalytic film. If the amount of the hydrolyzate of a titanium alkoxide is less than 80 wt% (converted to weight of oxides) of the solid content of the photocatalytic coating liquid, the strength of the film becomes insufficient. If the amount of the hydrolyzate of a titanium alkoxide exceeds 99.9 wt%, the photocatalytic activity of the photocatalytic film is lowered since the amount of the anatase-type TiO_2 fine particles is reduced.

[0026]

In order to improve the film strength, it is preferred to add a hydrolyzate of a silicon alkoxide. If the amount of the hydrolyzate of a silicon alkoxide is less than 0.1 wt% (converted to weight of oxides) of the solid content of the photocatalytic coating

liquid, the strength of the film cannot be increased. If the amount of the hydrolyzate of a silicon alkoxide exceeds 20 wt%, the photocatalytic activity of the photocatalytic film is lowered since the amounts of the anatase-type TiO_2 fine particles and the hydrolyzate of a titanium alkoxide are decreased.

[0027]

If the TiO_2 contained in the photocatalytic film is of the rutile type, the photocatalytic activity of the film is insufficient. Therefore, it is preferred that the TiO_2 in the photocatalytic film be formed mainly of an anatase type crystal. During the formation of the photocatalytic film, the hydrolyzate of a titanium alkoxide is grown as an anatase-type TiO_2 crystal from the anatase-type TiO_2 fine particles with the average particle diameter of 10 nm or less as the growth nuclei. In order to promote the growth of the titanium alkoxide, it is preferred that the firing be performed at a temperature of 150°C to 700°C.

[0028]

The material used for the substrate is not particularly limited. Any material may be used insofar as the material can be used in the above-mentioned firing temperature range. Therefore, plastics which can withstand a temperature of 150°C or higher may also be used. However, it is preferable to use a heat-resistant material such as glass, earthenware, porcelain, metal, and fine ceramics.

[0029]

To improve the adhesion between the substrate and the photocatalytic film, or when the substrate is formed of a material containing an alkaline component such as glass, it is preferred that an SiO_2 undercoat layer which has an alkali barrier effect be provided between the photocatalytic film and the substrate.

[0030]

The anatase-type TiO_2 fine particles contained in the photocatalytic coating liquid may be composite photocatalytic powder prepared by coating the surfaces of the

anatase-type TiO₂ fine particles as the nuclei with porous ceramics such as silica.

[0031]

[Examples]

[Example 1]

30 parts by weight of anatase-type TiO₂ fine particles with an average particle diameter of 7 nm, 2 parts by weight of a phosphate-based surfactant, 68 parts by weight of ethanol, and 100 parts by weight of glass beads with a diameter of 1 mm were mixed and dispersed for a whole day and night, whereby an ethanol dispersion (a1) of the anatase-type TiO₂ was obtained. An equivalent amount of water and a small amount of HCl were added to an ethanol solution of titanium tetraisopropoxide, whereby a titania hydrolysis solution (t1) was obtained. These dispersion and solution were mixed so that the titanium alkoxide content of t1 (converted to TiO₂)/TiO₂ content of a1 became 95/5, and so that the concentration of the titanium oxide after firing became 5%, whereby a photocatalytic coating liquid (c1) was obtained. The coating liquid was applied to glass on which an SiO₂ Na-barrier layer had been provided in advance by spin coating. The substrate was then fired at 500°C for 30 minutes to obtain glass (g1) provided with a photocatalytic film was obtained.

[0032]

[Example 2]

An equivalent amount of water and a small amount of HCl were added to an ethanol solution of tetraethyl orthosilicate, whereby a silica hydrolysis solution (s2) was obtained. The so-obtained s2, t1, and a1 were mixed so that the titanium alkoxide content of t1 (converted to TiO₂)/TiO₂ content of a1/silicon oxide content of s2 (converted to SiO₂) became 95/5/5, and the concentration of the titanium oxide after firing became 5%, whereby a photocatalytic coating liquid (c2) was obtained. The coating liquid was applied to glass on which an Na-barrier layer formed of SiO₂ had been provided in advance by spin coating. The substrate was then fired at 500°C for

30 minutes to obtain a glass (g2) provided with a photocatalytic film.

[0033]

[Comparative Example 1]

A coating liquid (C1) was prepared by adding ethanol to the titania hydrolysis solution (t1) as described in Example 1. Using this coating liquid, glass (G1) provided with a photocatalytic film (G1) was obtained in the same manner as in Example 1.

[0034]

[Comparative Example 2]

The titania hydrolysis solution (t1) described in Example 1 and the silica hydrolysis solution (s2) described in Example 2 were mixed so that the titanium alkoxide content of t1 (converted to TiO_2 amount)/silicon alkoxide content of s2 (converted to SiO_2 amount) became 95/5, and so that the concentration of the titanium oxide after firing became 5%, whereby a photocatalytic coating liquid (C2) was obtained. Glass (G2) provided with a photocatalyst film was obtained in the same manner as described above.

[0035]

[Identification of Crystal Phase]

The X-ray diffraction pattern of the resulting photocatalytic film was shown in Figs. 1 to 2. Comparison between the glass (g1) obtained in Example 1 and the glass (G1) obtained in Comparative Example 1 shows that formation of the rutile-type crystal phase was suppressed and growth of the anatase-type crystal phase with a higher photocatalytic activity was promoted by addition of the anatase-type TiO_2 fine particles as the nucleus of crystal growth. Further, comparison between the glass (g2) obtained in Example 2 and the glass (G2) obtained in Comparative Example 2 shows that a decrease in crystallinity can be suppressed by the addition of the anatase-type TiO_2 fine particles as the nuclei of crystal growth, even when SiO_2 was added to increase film strength.

[0036]

[Transparency and film strength]

The pencil hardness and the haze value of the photocatalytic films are shown in Table 1 and Table 2, respectively. It is apparent that the film strength is further increased by the addition of SiO₂. The anatase-type TiO₂ fine particles added in a highly dispersed state does not affect either strength or transparency of the film.

[0037]

[Table 1]

Pencil hardness of film

Sample	Pencil hardness
Example 1 (g1)	8H
Example 2 (g2)	9H or more
Comparative Example (G1)	8H
Comparative Example (G2)	9H or more

[0038]

[Table 2]Haze value of film

Sample	H/%
Example 1 (g1)	0.2
Example 2 (g2)	0.2
Comparative Example 1 (G1)	0.1
Comparative Example 2 (G2)	0.1

[0039]

[Photocatalytic activity]

The photocatalytic film was colored with a red organic dye, and exposed to UV rays at a dose of 1.5 mW·cm⁻². The decomposition activity of the dye (change of absorbance at wavelength at which absorption becomes maximum) is shown in Fig. 3. It is apparent that the film obtained by adding the anatase-type TiO₂ fine particles as the nuclei of crystal growth exhibits a higher degree of photocatalytic activity.

[0040]

[Effect]

As described above, the coating liquid according to the present invention is prepared as follows. A hydrolysis solution prepared by adding water and a catalyst to a titanium alkoxide is provided with a high degree of crushability to form a dispersion of anatase-type TiO_2 fine particles in which the TiO_2 fine particles are highly dispersed with a dispersed diameter of 100 nm or less. To the dispersion of the anatase-type TiO_2 fine particles serving as the nuclei of crystal growth, a hydrolysis solution of tetraethoxysilane or the like is added, if necessary, whereby a coating liquid is obtained. The coating liquid is then applied to a substrate, followed by firing. As a result, formation of a rutile-type crystal phase is suppressed, growth of an anatase-type crystal phase is promoted, and a decrease in crystallinity can be suppressed even if SiO_2 is added. As a result, it is possible to obtain a photocatalytic film having an excellent transparency, sufficient film strength, and an extremely high degree of photoactivity which is not attained by conventional photocatalytic films.

[0041]

[Effect of the Invention]

As described above, according to the present invention, using the coating liquid according to claim 1 in which the hydrolyzate of a titanium alkoxide and the anatase-type TiO_2 fine particles with an average particle diameter of 100 nm or less are incorporated, it is possible to form a photocatalytic film having both excellent photocatalytic activity and film strength.

[0042]

Using the photocatalytic coating liquid according to claim 2 in which the anatase-type TiO_2 fine particles are dispersed with a dispersed particle diameter of 100 nm or less, it is possible to form a photocatalytic film having both excellent photocatalytic activity and film strength.

[0043]

Using the photocatalytic coating liquid according to claim 3 in which the

hydrolyzate of a titanium oxide and the anatase-type TiO_2 fine particles are contained in amounts of 80 wt% to 99.9 wt% and 0.1 wt% to 20 wt%, respectively, when converted to the weight of an oxides contained in the solid component of the photocatalytic coating liquid, it is possible to effectively promote growth of the anatase-type TiO_2 crystal, to increase the amount ratio of the anatase-type TiO_2 in the photocatalytic film, and eventually to improve the photocatalytic activity of the photocatalytic film.

[0044]

Using the photocatalytic coating liquid according to claim 4 in which the hydrolyzate of a silicon alkoxide is contained in an amount of 0.1 wt% to 20 wt%, it is possible to effectively increase the strength of the photocatalytic film.

[0045]

In the coating substrate according to claim 5, by applying the above-mentioned coating liquid to the heat-resistance substrate and firing the applied liquid, it is possible to obtain a photocatalytic film having excellent transparency, sufficient film strength, and a high degree of photoactivity due to formation of a TiO_2 film with a higher content of anatase type crystals.

[0046]

Using the coating substrate according to claim 6 in which the photocatalytic film is formed mainly of an anatase crystal phase, it is possible to improve the photoactivity of the photocatalytic film.

[0047]

Using the photocatalytic coating substrate according to claim 7 in which the SiO_2 undercoat layer is provided between the photocatalytic film and the heat-resistant substrate, it is possible to improve the adhesion between the substrate and the photocatalytic film and also possible to allow the coating substrate to have an alkali barrier effect.

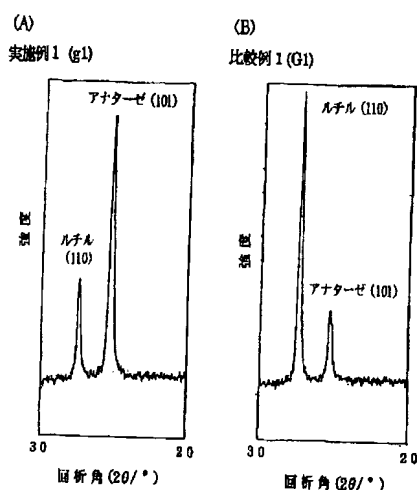
[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1] Fig. 1 is a graph showing the X-ray diffractometry results of the photocatalytic film according to the present invention. In the figure, (A) denotes the photocatalytic film of Example 1 and (B) denotes the photocatalytic film of Comparative Example 1.

[Fig. 2] Fig. 2 is a graph showing the X-ray diffractometry results of the photocatalytic film according to the present invention. In the figure, (A) denotes the photocatalytic film of Example 1 and (B) denotes the photocatalytic film of Comparative Example 2.

[Fig. 3] Fig. 3 is a graph showing a dye decomposition activity of the glass plate provided with the photocatalytic film according to the present invention.

[Fig. 1]



(A) Example 1 (g1)

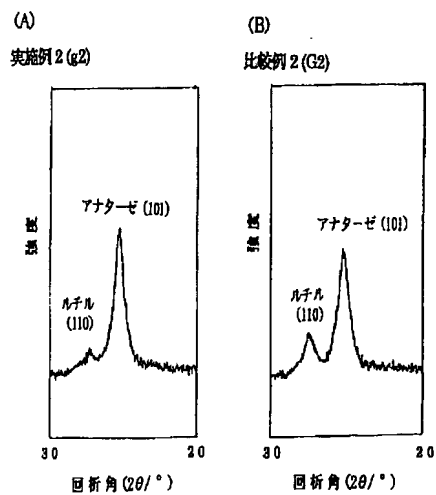
Intensity

Diffraction Angle (2θ/°)

(B) Comparative Example 1 (G1)

Diffraction Angle (2θ/°)

[Fig. 2]



(A) Example 2 (g1)

Intensity

Diffraction Angle ($2\theta/^\circ$)

Anatase (101)

Rutile (110)

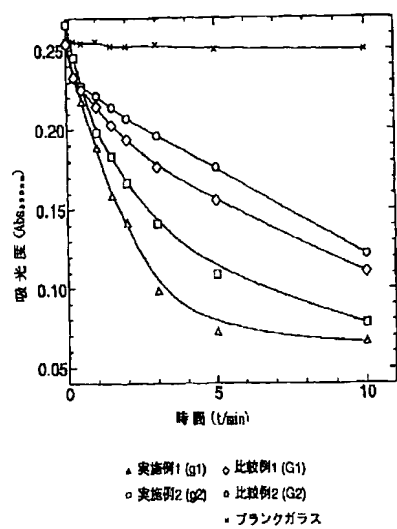
(B) Comparative Example 2 (G2)

Diffraction Angle ($2\theta/^\circ$)

Anatase (101)

Rutile (110)

[Fig. 3]



Absorbance (Abs 520 nm)

Time (t/min)

Example 1 (g1)

Example 2 (g2)

Comparative Example 1 (G1)

Comparative Example (G2)

Blank glass

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-262669

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J
21/06		21/06	A
C 0 3 C 17/25		C 0 3 C 17/25	A
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	
185/00		185/00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-65720

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月16日

(71) 出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社
東京都千代田区神田美土代町1番地

(72) 発明者 大野 宏次

千葉県船橋市豊富町58番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 岸本 淳

千葉県船橋市豊富町58番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 斉藤 光正

千葉県船橋市豊富町58番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

(74) 代理人 弁理士 土橋 皓

(54) 【発明の名称】 光触媒コーティング液およびコーティング基材

(57) 【要約】

【課題】 光触媒活性と膜強度とに優れた効果を有する光触媒膜を形成することのできる光触媒コーティング液、およびそれを用いて形成された光触媒膜を有するコーティング基材を提供することを課題とする。

【解決手段】 Ti アルコキシドの加水分解物および平均粒径 100nm 以下のアナターゼ型 Ti O₂ 微粒子を含有させた光触媒コーティング液、およびこの光触媒コーティング液を用いて、耐熱性基板上に塗布、焼成させて形成した光触媒膜を有するコーティング基材を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】Tiアルコキシドの加水分解物および平均粒径100nm以下のアナターゼ型TiO₂微粒子を含有させたことを特徴とする光触媒コーティング液。

【請求項2】前記アナターゼ型TiO₂微粒子が分散粒子径100nm以下まで分散されていることを特徴とする請求項1記載の光触媒コーティング液。

【請求項3】前記Tiアルコキシドの加水分解物および前記アナターゼ型TiO₂微粒子を、前記光触媒コーティング液の固形分中の酸化物重量換算で、それぞれ80重量%以上99.9重量%以下、0.1重量%以上20重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載の光触媒コーティング液。

【請求項4】Siアルコキシドの加水分解物を0.1重量%以上20重量%以下の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載の光触媒コーティング液。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の光触媒コーティング液を用いて、耐熱性基板上に塗布、焼成させて形成した光触媒膜を有することを特徴とするコーティング基材。

【請求項6】前記光触媒膜が、主としてアナターゼ結晶相からなることを特徴とする請求項5記載のコーティング基材。

【請求項7】前記光触媒膜と耐熱性基材と間に、SiO₂アンダーコート層を有することを特徴とする請求項5記載のコーティング基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒膜形成用の光触媒コーティング液及びそれを用いて形成された光触媒膜を有するコーティング基材に関する。

【0002】

【従来の技術】TiO₂（酸化チタンまたはチタニア）は、紫外線を吸収して特異な化学反応を誘起する光触媒としての活性を示す。このTiO₂にはアナターゼ型、ブルッカイト型、ルチル型等の結晶型があり、製造条件および使用条件等を考慮して効果的に使用しなければならない。

【0003】一般に、光触媒活性についてはアナターゼ型TiO₂が優れている。しかし、緻密な光触媒膜を形成させるには、800℃を超える温度で焼成する必要があるため、結晶型が焼成過程でアナターゼ型からルチル型に相変化する。このため、このような製造工程がある場合には、ルチル型TiO₂の光触媒活性を利用することになる。

【0004】〔問題点〕チタニアゾルのみからなるコーティング液を用いて得られる光触媒膜は、実用上、十分な膜強度を得るためには、より高い温度で焼成する必要があるから、光触媒活性が高いアナターゼ型の結晶相が得られにくい。一方、低温で焼成した場合、非晶質相と

わずかなアナターゼ相とからなるため、光触媒活性は十分ではない。このように、チタニアゾルのみからなるコーティング液を用いた場合には、光触媒活性と膜強度の両立が困難であった。

【0005】これに対して、チタニアゾルにシリカゾルを加えたコーティング液よりなる膜は、より低温で膜強度を得ることができるものの、シリカの添加により膜の結晶性が一段と低下し、また膜中のTiO₂分率も低下するため、光触媒活性は急激に低下する。

【0006】このような従来のコーティング液を用いて得られる光触媒膜においては、チタニアゾルのみでは光触媒活性効果と膜強度の両方に優れた膜を得ることが困難であり、またチタニアゾルにシリカゾルを加えた場合では、膜の結晶性が一段と低下し、光触媒活性は急激に低下するため光触媒活性効果と膜強度の両方に優れた膜を得ることが困難であるという問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における問題点を解消するためのものであり、その問題点解消ため具体的に設定する課題は、光触媒活性と膜強度とに優れた効果を有する光触媒膜を形成することのできる光触媒コーティング液、およびそれを用いて形成された光触媒膜を有するコーティング基材を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明における請求項1に係る光触媒コーティング液は、Tiアルコキシドの加水分解物および平均粒径100nm以下のアナターゼ型TiO₂微粒子を含有させたことを特徴とするものである。

【0009】請求項2に係る光触媒コーティング液は、前記アナターゼ型TiO₂微粒子が分散粒子径100nm以下まで分散されていることを特徴とする。

【0010】請求項3に係る光触媒コーティング液は、前記Tiアルコキシドの加水分解物および前記アナターゼ型TiO₂微粒子を、前記光触媒コーティング液の固形分中の酸化物重量換算で、それぞれ80重量%以上99.9重量%以下、0.1重量%以上20重量%以下の範囲で含有することを特徴とする。

【0011】請求項4に係る光触媒コーティング液は、Siアルコキシドの加水分解物を0.1重量%以上20重量%以下の範囲で含有することを特徴とする。

【0012】請求項5に係るコーティング基材は、請求項1～4のいずれかに記載の光触媒コーティング液を用いて、耐熱性基板上に塗布、焼成させて形成した光触媒膜を有することを特徴とするものである。

【0013】請求項6に係るコーティング基材は、前記光触媒膜が、主としてアナターゼ結晶相からなることを特徴とする。

【0014】請求項7に係るコーティング基材は、前記

光触媒膜と耐熱性基材と間に、 SiO_2 アンダーコート層を有することを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。ただし、この実施の形態は、本発明の趣旨をより良く理解させるため具体的に説明するもので、特に指定のない限り、発明内容を限定するものではない。

【0016】チタニウムテトライソプロポキシド等のチタニウムアルコキシドに水と触媒を加えた加水分解液に、平均分散粒子径が100nm以下のアナターゼ型 TiO_2 微粒子を結晶成長の核として加え、必要に応じてテトラエトキシシラン等の加水分解液を加えたコーティング液を作製する。この際、前記アナターゼ型 TiO_2 微粒子は、高い解砕力が与えられて分散粒子径100nm以下まで分散されていることが好ましい。以下、この場合に基づいて、詳述する。

【0017】このコーティング液を用いて、基材上に成膜・焼成することにより、結晶性が高く且つアナターゼ型の結晶型の比率の高い TiO_2 膜を得ることができ、高い透明性と高い膜強度を有しながら、従来にない高い光触媒活性を有する光触媒膜を得ることができる。

【0018】光触媒膜の製造には、例えばアルコール等の有機溶媒中にポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリエステル酸塩等の界面活性剤を添加し、アナターゼ型の結晶形を有し平均粒子径が100nm以下の TiO_2 微粒子を加え、ボールミル、サンドミル等を用いて高い解砕力を与えることにより、アナターゼ型 TiO_2 微粒子を分散粒子径が100nm以下にまで高分散させた分散液と、チタニウムテトラブトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド等のチタニウムアルコキシドを含むアルコール溶液に水（必要に応じて酸またはアルカリ触媒を添加）を加えて加水分解させた溶液（以下チタニアゾルと言う）とを混合した液に、必要に応じてアルコール中にオルトケイ酸テトラメチルまたはオルトケイ酸テトラエチルを加え、酸またはアルカリ触媒を含む水を添加して得られた溶液（以下シリカゾルと言う）を加えた下記配合量となるコーティング液を用いる。

【0019】作製されるコーティング液における配合量（全て酸化物換算、重量％）は以下のように配合する。

80 %	≤	チタニアゾル	<	100 %
0 %	<	アナターゼ型 TiO_2 分散液	≤	20 %
0 %	≤	シリカゾル	≤	20 %

【0020】このコーティング液を基材にコーティングして、200℃以上の温度で焼成することにより、高い光触媒活性、高い透明性および高い膜強度を有する光触媒膜を有するコーティング基材を得る。

【0021】この際、結晶成長の核として加えるアナターゼ型 TiO_2 微粒子の量が全体の20 %を超えると、膜の強度低下が大きく、実用上は強度不足となる。ま

た、結晶成長の核として加えるアナターゼ型 TiO_2 微粒子を分散粒子径で100nm以下にまで高分散させておかないと、膜の透明性が得られないばかりか、膜中の凝集粒子が膜の強度を大幅に低下させてしまう。

【0022】一方、膜強度をより高めるためにシリカ加水分解液を加える場合でも、その量が全体の20 %を超えると、たとえアナターゼ型 TiO_2 微粒子を加えていたとしても、結晶性の低下を抑えることができず、膜中の TiO_2 分率も低下して、光触媒活性がほとんど発現しなくなる。

【0023】このため、ルチル型 TiO_2 微粒子または非晶質の TiO_2 微粒子を用いた場合では光触媒膜の光触媒活性効果が十分でなく、平均粒径100nm以下のアナターゼ型 TiO_2 微粒子を用いることにより、光触媒膜が高い光触媒活性効果を有するようになるから、コーティング液には平均粒径100nm以下のアナターゼ型 TiO_2 微粒子を含有させる必要がある。

【0024】平均粒径100nmを超えるアナターゼ型 TiO_2 微粒子を用いた場合には、比表面積が小さいため、光触媒膜の光触媒活性効果が十分でなく、また光触媒膜の透明性も不十分なものとなる。そして、光触媒コーティング液の固形分中、アナターゼ型 TiO_2 微粒子が酸化物重量換算で0.1重量％未満では、光触媒膜の光触媒活性効果が不十分となり、20重量％を超える場合には膜強度が不十分となる。

【0025】また、光触媒膜の膜強度が向上し、また、焼成により一部がアナターゼ型 TiO_2 となるため、光触媒膜の光触媒活性効果の向上に寄与するから、 Ti アルコキシドの加水分解物を含有させる必要がある。そして、光触媒コーティング液の固形分中 Ti アルコキシドの加水分解物が、酸化物重量換算で、80重量％未満では膜強度が不十分となり、99.9重量％超過の場合はアナターゼ型 TiO_2 微粒子の配合量が少なくなり、光触媒膜の光触媒活性効果が不十分となる。

【0026】また、膜強度向上の点からは、 Si アルコキシドの加水分解物を含有することが好ましい。そして、光触媒コーティング液の固形分中、 Si アルコキシドの加水分解物が酸化物重量換算の重量％で0.1重量％未満では、 Si アルコキシドの添加による膜強度の向上の効果が現れず、また、20重量％を超える場合にはアナターゼ型 TiO_2 微粒子および Ti アルコキシドの加水分解物の配合量が少なくなり、光触媒膜の光触媒活性効果が不十分となる。

【0027】光触媒膜の TiO_2 は、ルチル型結晶では光触媒活性効果が十分でないため、主としてアナターゼ型結晶からなることが好ましい。光触媒膜形成時に、平均粒径100nm以下のアナターゼ型 TiO_2 微粒子を核として、 Ti アルコキシドの加水分解物がアナターゼ型 TiO_2 結晶として成長する。焼成温度は、 Ti アルコキシドの加水分解物の結晶成長の点で、150～700℃が

好ましい。

【0028】また、基材については、前記焼成温度範囲で利用できる基材ならば使用することができる。このため、150℃以上の温度に耐え得るプラスチックも使用できるが、特にガラス、陶器、磁器、金属、ファインセラミックスなどの耐熱性基材の使用が好ましい。

【0029】基材と光触媒膜の密着性の向上、ガラス等のアルカリ成分を含む基材の場合にはアルカリバリアと

〔実施例1〕

- | | |
|--|------|
| ① 平均粒子径 7nmのアナターゼ型TiO ₂ 微粒子 | 30 部 |
| ② リン酸エステル系界面活性剤 | 2 部 |
| ③ エタノール | 68 部 |

を、1mm径のガラスビーズ 100部とともにボールミルで一昼夜混合分散し、アナターゼ型TiO₂ のエタノール分散液(a1)を得た。一方、チタニウムテトライソプロポキシドのエタノール溶液に、当量の水と、少量のHClを加え、チタニア加水分解液(t1)を作製した。これらを、酸化物重量比で、

$$[\text{t1中のTiアルコキシド含有量 (TiO}_2\text{ 換算)}] / [\text{a1中のTiO}_2\text{ 含有量}] = 95 / 5$$

焼成後の酸化チタン重量濃度で 5%となるように混合して、光触媒コーティング液(c1)を得た。さらに、このコーティング液を、予め、SiO₂ によるNaバリア層を設けたガラス上にスピコート法で塗工し、500℃で 30 分焼成して、光触媒膜付きガラス(g1)を得た。

【0032】〔実施例2〕テトラエチルオルトケイ酸のエタノール溶液に、当量の水と、少量のHClを加えて作製したシリカ加水分解液(s2)と、前記t1及びa1を用いて酸化物重量比で、

$$[\text{t1中のTiアルコキシド含有量 (TiO}_2\text{ 換算)}] / [\text{a1中のTiO}_2\text{ 含有量}] / [\text{s2中のSiアルコキシド含有量 (SiO}_2\text{ 換算)}] = 90 / 5 / 5$$

焼成後の酸化チタン重量濃度で 5%となるように混合し、光触媒コーティング液(c2)を得た。さらにこのコーティング液を、予め、SiO₂ によるNaバリア層を設けたガラス上にスピコート法で塗工し、500℃で 30 分焼成して、光触媒膜付きガラス(g2)を得た。

【0033】〔比較例1〕実施例1記載のチタニア加水分解液(t1)に、エタノールを加えたコーティング液(C1)を用いて、実施例1記載の光触媒膜と同様に光触媒膜付きガラス(G1)を得た。

【0034】〔比較例2〕実施例1記載のチタニア加水分解液(t1)と、実施例2記載のシリカ加水分解液(s2)とを用いて、焼成後の酸化物重量比で、

$$[\text{t1中のTiアルコキシド含有量 (TiO}_2\text{ 換算)}] / [\text{s2中のSiアルコキシド含有量 (SiO}_2\text{ 換算)}] = 95 / 5$$

焼成後の酸化チタン重量濃度で 5%となるように混合し、光触媒コーティング液(C2)を得た。さらに同様

しての効果等を有するSiO₂ アンダーコート層を、光触媒膜と基材との間に設けることが好ましい。

【0030】光触媒コーティング液中に含有させるアナターゼ型TiO₂ 微粒子は、アナターゼ型TiO₂ 微粒子を核として表面にシリカなどの多孔質セラミックスを被覆した複合光触媒粉末であっても良い。

【0031】

〔実施例〕

に、光触媒膜付きガラス(G2)を得た。

【0035】〔結晶相の同定〕得られた光触媒膜のX線回折図形を図1～2に示す。図1の実施例1(g1)と比較例1(G1)との比較から、結晶成長の核としてアナターゼ型TiO₂ 微粒子を加えることで、ルチル型結晶相の生成が抑えられ、より光触媒活性の高いアナターゼ型結晶相の成長が促されていることが分かる。また実施例2(g2)と比較例2(G2)との比較から、膜強度を得るためにSiO₂ を加えても、結晶成長の核としてアナターゼ型TiO₂ 微粒子を加えることで、結晶性の低下を抑えられることが分かる。

【0036】〔膜の透明性および強度〕得られた光触媒膜の鉛筆硬度を表1に、ヘイズ値を表2に示す。SiO₂ の添加で膜強度はより増大する。高分散状態で添加されたアナターゼ型TiO₂ 微粒子は膜強度、透明性ともに大きな影響を与えない。

【0037】

〔表1〕

膜の鉛筆硬度

試 料	鉛筆硬度
実施例1 (g1)	8 H
実施例2 (g2)	9 H以上
比較例1 (G1)	8 H
比較例2 (G2)	9 H以上

【0038】

〔表2〕

膜のヘイズ値

試 料	H/%
実施例1 (g1)	0.2
実施例2 (g2)	0.2
比較例1 (G1)	0.1
比較例2 (G2)	0.1

【0039】〔光触媒活性〕光触媒膜を赤色有機色素で着色し、 $1.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ の紫外線を当てたときの色素の分解活性（吸収極大波長の吸光度変化）を図3に示す。結晶成長の核としてアナターゼ型 TiO_2 微粒子を加えた膜の方が明らかに高活性である。

【0040】〔作用効果〕以上のようにチタニウムアルコキシドに水と触媒を加えた加水分解液に高い解砕力を与えることにより、分散粒子径を 100 nm 以下にまで高分散させたアナターゼ型 TiO_2 微粒子を結晶成長の核として加え、必要に応じてテトラエトキシシラン等の加水分解液を加えたコーティング液を作成し、これを用いて、基材上に成膜・焼成することにより、ルチル型結晶相の生成が抑えられ、より光触媒活性の高いアナターゼ型結晶相の成長が促され、かつ SiO_2 を加えても結晶性の低下を抑えることができる。その結果、高い透明性と高い膜強度を有しながら、従来にない、高い光触媒活性を有する光触媒膜を得ることができる。

【0041】

【発明の効果】以上のように本発明では、請求項1に係る光触媒コーティング液では、 Ti アルコキシドの加水分解物および平均粒径 100 nm 以下のアナターゼ型 TiO_2 微粒子を含有させたことにより、光触媒活性と膜強度とに優れた効果を有する光触媒膜を形成することができる。

【0042】請求項2に係る光触媒コーティング液では、前記アナターゼ型 TiO_2 微粒子が分散粒子径 100 nm 以下まで分散されているから、光触媒活性と膜強度

とが更に優れた光触媒膜を形成することができる。

【0043】請求項3に係る光触媒コーティング液では、前記 Ti アルコキシドの加水分解物および前記アナターゼ型 TiO_2 微粒子を、前記光触媒コーティング液の固形分中の酸化物重量換算で、それぞれ $80 \text{ 重量}\%$ 以上 $99.9 \text{ 重量}\%$ 以下、 $0.1 \text{ 重量}\%$ 以上 $20 \text{ 重量}\%$ 以下の範囲で含有することにより、アナターゼ型 TiO_2 の結晶成長を効果的に促進し、膜中のアナターゼ型 TiO_2 分率を高めることができ、光触媒活性を向上させることができる。

【0044】請求項4に係る光触媒コーティング液では、 Si アルコキシドの加水分解物を $0.1 \text{ 重量}\%$ 以上 $20 \text{ 重量}\%$ 以下の範囲で含有することにより、形成された膜の強度を効果的に向上させることができる。

【0045】請求項5に係るコーティング基材では、前記光触媒コーティング液を用いて、耐熱性基材上に塗布、焼成させて形成した光触媒膜を有することにより、アナターゼ型の結晶の比率が高い TiO_2 膜を形成でき、高い透明性と高い膜強度とを両立させることができるとともに高い光触媒活性を付与することができる。

【0046】請求項6に係るコーティング基材では、前記光触媒膜が、主としてアナターゼ結晶層からなることにより、光触媒膜の光触媒活性効果を向上させることができる。

【0047】請求項7に係るコーティング基材では、前記光触媒膜と耐熱性基材と間に、 SiO_2 アンダーコート層を有することにより、基材と光触媒膜との密着性を向上させることができるとともにアルカリバリアができる。

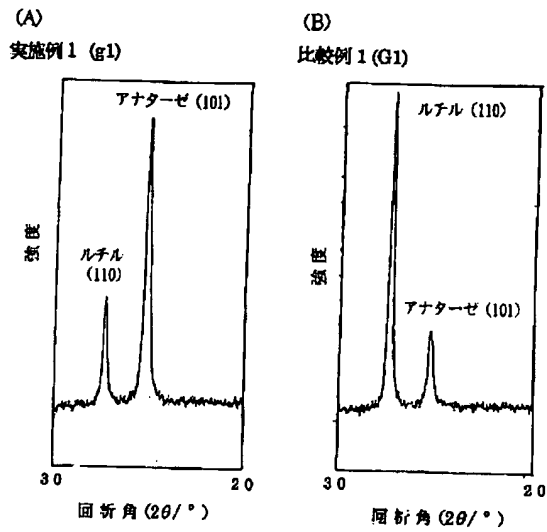
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光触媒膜のX線回析結果を示すグラフであり、(A)は実施例1の場合、(B)は比較例1の場合を示す。

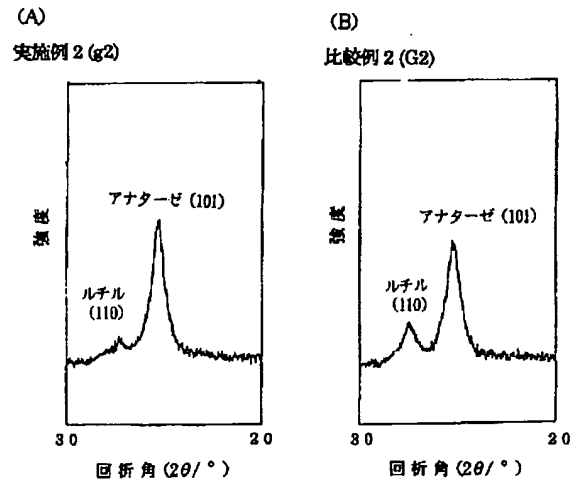
【図2】本発明による光触媒膜のX線回析結果を示すグラフであり、(A)は実施例2の場合、(B)は比較例2の場合を示す。

【図3】本発明による光触媒膜付きガラスの色素分解活性を示すグラフである。

【図1】



【図2】



【図3】

